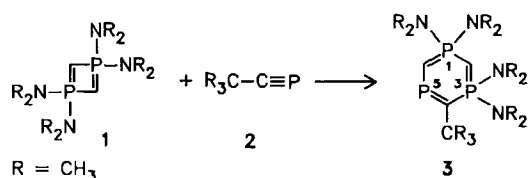


Ein $1\lambda^5,3\lambda^5,5\lambda^3$ -Triphosphabenzol-Derivat

Von Ekkehard Fluck*, Gerd Becker, Bernhard Neumüller, Robert Knebl, Gernot Heckmann und Heinz Riffel

Nachdem Monophosphabenzol und eine Reihe seiner Derivate noch in den sechziger Jahren beschrieben wurden und später auch Diphosphabenzole bekannt geworden sind^[1], gelang uns jetzt die Synthese des ersten 1,3,5-Triphosphabenzol-Derivats. 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-4-*tert*-butyl- $1\lambda^5,3\lambda^5,5\lambda^3$ -triphosphabenzol **3** entsteht als einziges Produkt der Umsetzung zwischen 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -diphosphet **1**^[2] und 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan **2**^[3]. Formal kann die Reaktion als Insertion betrachtet werden. Mechanistisch handelt es sich wahrscheinlich um eine Cycloaddition, der spontane Valenzisomerisierung folgt^[4].



3 bildet luft- und feuchtigkeitsempfindliche, in Benzol und *n*-Pentan lösliche, blaßgelbe Kristalle, Fp = 50–55 °C. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (C₆D₆, Standard 85proz. H₃PO₄) von **3** betragen die chemischen Verschiebungen der P-Atome 1, 3 und 5 $\delta = 57.5, 59.0$ bzw. 295.5. Die C-Atome 6 und 4 weisen im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (C₆D₆, Standard TMS) mit $\delta = 62.8$ bzw. 100.8 die kleinsten chemischen Verschiebungen auf, die bisher bei Phosphaalkenen gemessen wurden; dies deutet auf den hohen ylidischen Charakter der Gruppierung C4-P5-C6 hin. Die durch NMR-Tripelresonanzexperimente gesicherte Ringstruktur von **3** ist im Einklang mit dem Ergebnis einer Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)^[5].

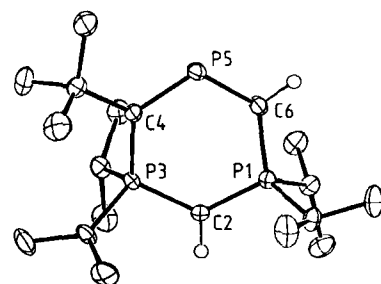


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **3** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1-C2 168.8(2), C2-P3 169.7(2), P3-C4 175.8(2), C4-P5 170.9(2), P5-C6 170.0(2), C6-P1 171.5(2); P1C2P3 128.1(1), C2P3C4 111.9(1), P3C4C5 121.9(1), C4P5C6 113.7(1), P5C6P1 128.2(1), C6P1C2 109.4(1). Die Numerierung der Atome entspricht dem systematischen Namen von **3**.

Der sechsgliedrige Ring ist nahezu eben, die Abstände der Ringatome sind mit 170.2 ± 1.2 pm fast gleich. Eine Ausnahme bildet der Abstand P3-C4 mit 175.8 pm. Im

[*] Prof. Dr. E. Fluck

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft
Varrentrappstraße 40/42, D-6000 Frankfurt am Main 90

Prof. Dr. G. Becker, Dipl.-Chem. B. Neumüller, Dipl.-Chem. R. Knebl,
Dr. G. Heckmann, Dr. H. Riffel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Paffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Massenspektrum von **3** tritt der Molekülpeak mit großer Intensität auf.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten werden unter Argon durchgeführt. 1.06 g (10.6 mmol) **2** [3] in 3 mL Dimethoxyethan werden bei 0°C vorgelegt und innerhalb von 20 min unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 2.07 g (7.83 mmol) **1** [2] in 5 mL Dimethoxyethan versetzt. Die braune Lösung wird danach langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 48 h gerührt. Lösungsmittel und überschüssiges **2** werden im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende Öl kristallisiert bei -20°C. Der Feststoff wird dreimal aus *n*-Pentan umkristallisiert. Ausbeute 1 g (35%) **3**.

Eingegangen am 15. Juli,
ergänzte Fassung am 13. August 1986 [Z 1858]

- [1] Vgl. beispielsweise G. Märkl, *Phosphorus Sulfur* **3** (1977) 77; G. Märkl in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. E1*, Thieme, Stuttgart 1982, S. 72 ff.
- [2] J. Svara, E. Fluck, H. Riffel, *Z. Naturforsch. B* **40** (1985) 1258.
- [3] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **36** (1981) 16.
- [4] Vgl. J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* **98** (1986) 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 280.
- [5] **3** kristallisiert triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a=878.0(5)$, $b=971.2(5)$, $c=1279.2(6)$ pm; $\alpha=99.91(4)$, $\beta=91.33(4)$, $\gamma=104.68(4)^\circ$; $Z=2$, $\rho_{\text{ber.}}=1.167$ g/cm³. Sämtliche Atome besetzen die allgemeine Lage der Raumgruppe. Die Struktur wurde aus 4754 unabhängigen Reflexen (davon 4071 beobachtet) über statistische Methoden und Fourier-Synthesen abgeleitet und bis zu $R=0.038$ verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52046, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.